

DOCKET NO.: 218031 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Maximilian ANGEL, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/06564

INTERNATIONAL FILING DATE: July 11, 2000

FOR: GRAFT POLYMERS AS GAS HYDRATE INHIBITORS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	199 35 063.9	28 July 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/06564. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



22850

Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

POT/EP

00/06564

REC'D 23 AUG 2000

WIPO

POT

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP 00/06564

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

4

Aktenzeichen: 199 35 063.9

Anmeldetag: 28. Juli 1999

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Pfropfpolymerisate als Gashydratinhibitoren

IPC: C 07 C, C 08 F, C 09 K

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.**

München, den 06. Juli 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Patentansprüche

1. Verwendung von Pfropfpolymerisaten als Gashydratinhibitoren.
5
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfpolymerisate ein hydrophiles und/oder hydrophobes Polymergrundgerüst aufweisen.
- 10 3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophiles Polymergrundgerüst Polyalkylenglykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylamide, Polyvinylpyrrolidon, Polyether, Polyester, Polyurethane, Polyacrylamid, Polysaccharide, Celluloseether, Polyalkylenimine, Polycarbonsäuren, Poly-
15 vinylsulfonsäuren oder Polyvinylphosphonsäuren oder Copolymerisate davon eingesetzt werden.
4. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophobe Polymergrundgerüste Polyalkylenglykole, wie
20 Ethylenoxid/Propylenoxid-Co- oder Blockcopolymere, Polyether, Poly(meth)acrylsäureester, Polyolefine, Polystyrol oder Styrolcopolymere, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylformale, Polyvinylacetale, Polyvinylchlorid oder andere halogenierte Polyvinylverbindungen, Polyacrylnitril, Poly-
25 amid, Polyurethane, Silicone, Polycarbonat, Polyterephthalat, Cellulose, Celluloseether oder Celluloseester oder Polyoxymethylen oder Copolymerisate davon eingesetzt werden.
5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
30 Pfropfpolymerisate als aufgepfropfte Einheiten wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Monomere enthalten.
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgepfropften Einheiten 10 bis 90 Gew.-% des Pfropfpolymerisats ausmachen.
35
7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als aufgepfropfte Einheiten N-Vinyllactame, N-Vinylamide, Acryl-
40 ester, Acrylamide und/oder Vinylester eingesetzt werden.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als aufgepfropfte Einheit N-Vinylcaprolactam eingesetzt wird.

2

9. Pfropfpolymerisate, bestehend aus einem hydrophilen Polymergrundgerüst mit mindestens einem Heteroatom in der Hauptkette und N-Vinyllactamen sowie gegebenenfalls einem weiteren Monomer gemäß Anspruch 7 als aufgepfropfte Einheit.

5

10. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polymergrundgerüst ein Polyalkylenglykol, ein Polyalkylenimin, ein Polyether oder ein Polyurethan ist.

- 10 11. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polymergerüst Polyethylenglykol ist.

12. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgepfropfte Einheit N-Vinylcaprolactam sowie
15 gegebenenfalls ein Vinylester ist.

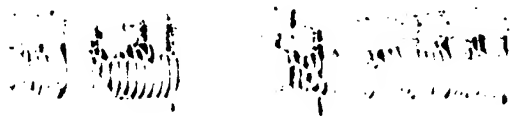
13. Verfahren zur Verhinderung oder Verminderung der Bildung von Gashydraten in flüssigen oder gasförmigen Systemen, dadurch gekennzeichnet, daß den flüssigen oder gasförmigen Systemen
20 ein Pfropfpolymer zugesetzt wird.

25

30

35

40



Pfropfpolymerisate als Gashydratinhibitoren

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Pfropfpolymerisaten als Gashydratinhibitoren.

- Es ist bekannt, daß sich in Medien, die Gasmoleküle wie CO₂ oder
- 10 Kohlenwasserstoffe, z.B. C₁-C₄-Alkane, und Wasser enthalten, unter bestimmten Bedingungen Gashydrate, auch als Clathrathydrate bezeichnet, bilden können. Diese Gashydrate bestehen aus den genannten Gasmolekülen, die von einem "Käfig" aus Wassermolekülen umgeben sind. Solche Gashydrate treten auch in Wasser-enthalten-
- 15 den Erdöl- oder Erdgasgemischen auf und können so z.B. beim Transport zu Verstopfung der Pipelines führen.

Um dies zu verhindern, werden den Erdöl- oder Erdgasmischungen Gashydratinhibitoren zugesetzt.

20

Aus der WO 96/41784 und WO 96/41785 sind Gashydratinhibitoren bekannt, die aus einem Copolymer des N-methyl-N-vinylacetamids (VIMA) bestehen.

- 25 Aus der US 5 420 370, US 5 432 292, WO 94/12 761 und der WO 95/32 356 sind polymere Additive zur Verhinderung von Clathrathydraten in flüssigen Systemen bekannt, die ein Comonomer mit einem Lactamring im Polymer aufweisen.
- 30 Insbesondere Polyvinylcaprolactam, aber auch Copolymere des Polyvinylcaprolactams mit z.B. Vinylpyrrolidon besitzen in wäßriger Lösung einen Trübungspunkt, d.h. eine bestimmte Temperatur, bei der das Polymer ausfällt (inverse Löslichkeit). Für reines Polyvinylcaprolactam beträgt diese Temperatur ca. 30 bis 35°C. Eine
- 35 solche geringe Trübungstemperatur ist bei der Anwendung als Gashydratinhibitor unter Umständen von Nachteil, da das Polymer in der zu fördernden Gas/Öl/Wasser-Phase ausfallen kann, wenn diese Phase (das heißt auch das Wasser dieser Phase) eine erhöhte Temperatur besitzt, was in der Praxis durchaus vorkommen kann.
- 40 Vielfach werden deshalb Copolymerisate des Vinylcaprolactams mit z.B. Vinylpyrrolidon oder auch anderen, den Trübungspunkt erhöhenden, hydrophilen Monomeren, z.B. auch ionischen Monomeren, die ionische Gruppen wie Carboxylgruppen, Sulfonatgruppen oder (quaternisierte) Ammoniumgruppen tragen, ver-

2

Aus der WO 96/38492 sind Gashydratinhibitoren bekannt, die ein Polymer enthalten, das einen 3- bis 15-gliedrigen Ring aufweist, der über ein bestimmtes Verbindungsglied (spacer) an das Polymergerüst gebunden ist.

5

Pfropfpolymeren an sich sind aus dem Stand der Technik bekannt. So beschreiben die deutschen Patentschriften DBP 1077430, 1081229, 1084917 und 1094457 Verfahren zur Herstellung verschiedener

- 10 Pfropfpolymerisate wie zum Beispiel Pfropfpolymerisate von Polyvinylestern oder modifizierte Polyvinylalkohole. Die EP 285 038 offenbart die Verwendung von Pfropfpolymerisaten auf Basis von Polyalkylenoxiden als Vergrauungsinhibitoren. Die EP 44 995 offenbart Pfropfpolymeren des PVA.

- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Polymere für die Verwendung als Gashydratinhibitoren zur Verfügung zu stellen, die mit hoher Wirtschaftlichkeit herstellbar und variabel auf verschiedene technische Anforderungen einstellbar sind. Dazu müssen die Polymere so aufgebaut sein, daß sie mit unterschiedlichen
- 20 Grenzflächen oder Oberflächen, insbesondere in komplexen Gas-Wasser-Gemischen, bei unterschiedlichen Temperaturen so wechselwirken, daß sich keine Gashydrate bilden, wobei zum Aufbau der Polymeren auch leicht verfügbare Monomere eingesetzt werden können.

25

Die Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von Pfropfpolymerisaten als Gashydratinhibitoren.

Das Konzept, Pfropfpolymeren als Gashydratinhibitoren einzusetzen, ermöglicht maßgeschneidert einzelne Polymerkomponenten wie das

30 Polymergrundgerüst (auch "Pfropfgrundlage" genannt) und die aufzupfropfenden Monomere auch bezüglich ihrer räumlichen Anordnung optimal aufeinander abzustellen.

- 35 Die Pfropfpolymerisate können als Ganzes wasserlöslich sein oder nur wasserdispersierbar. Sofern mit den üblichen Techniken eine Dispersion der Polymere in Wasser erzeugt werden kann, können die eingesetzten Pfropfpolymerisate für sich auch wasserunlöslich sein, wasserlösliche Pfropfpolymerisate sind jedoch bevorzugt.
- 40 Die erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate können auch

Betracht. Gerade diese Variabilität des Systems macht einen Vorteil der vorliegenden Erfindung aus.

So können die Pfropfpolymerisate mit einer Reihe von Lösungsmitteln in Gemischen zur Gashydratinhibierung eingesetzt werden.

Als Lösungsmittel für die Gashydratinhibitoren können Alkohole, z.B. Methanol, Isopropanol oder Butylglykol, aber auch Ether, insbesondere teilveretherte Glykole, verwendet werden, wobei bei einigen Lösungsmitteln synergistische Effekte möglich sind (siehe auch WO 98/19980). Aus Gründen der Handhabung, z.B. wegen Sicherheitsrisiken, und aus toxikologischen Gründen werden Lösungsmittel mit einem hohen Flammpunkt und geringer Wassergefährdungsklasse, wie z.B. Wasser oder Ethylenglykol, bevorzugt.

Die mögliche Verwendung von Wasser ist als besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung der Pfropfpolymerisate anzusehen.

Aber auch Ethylenglykol kommt in Frage, das als chemisch enger Verwandter einiger bevorzugter Pfropfpolymerisate anzusehen ist. Als nachträglich (aus Gründen der Viskosität) zugegebenes Lösungsmittel kommen aber auch niedermolekulare Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylenglykol in Frage. Deren Vorteil liegt darin, daß sie einen hohen Flammpunkt (ca. 111°C bei Ethylenglykol), aber auch eine gute Aquatox aufweisen.

Selbst als Lösemittel für einen gegebenenfalls verwendeten organischen Starter (organisches Peroxid) bei der Herstellung der Pfropfpolymerisate und für bei Raumtemperatur nicht flüssiges Monomer wie Vinylcaprolactam kann ein (niedermolekulares, flüssiges) Polyalkylenglykol, vorzugsweise Polyethylenglykol, verwendet werden.

Eine Möglichkeit, die Löslichkeit oder zumindest Dispergierbarkeit der Pfropfpolymerisate in Wasser oder anderen polaren Lösungsmitteln zu erreichen, ist der Einsatz eines hydrophilen Grundgerüsts für das Pfropfpolymer. Als derartiges Grundgerüst kommen in Frage Polyalkylenglykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylamide, Polyvinylpyrrolidon, Polyether, Polyester, Polyurethane, Polyacrylamid, Polysaccharide wie z.B. Stärke, Alginate, Pectine, Pflanzengummis, Caseine, Gelatine, Celluloseether wie z.B. Methylcellulose, Stärkeether, Polyalkylenimine, Polycarbonsäuren, Polyvinylsulfonsäuren oder Polyvinylphosphonsäuren oder Copolymerisate davon. Bevorzugt sind Polyalkylenglykole, insbesondere Poly-

Als hydrophobe Polymergrundgerüste kommen in Frage: Polyalkylen- glykole, wie Ethylenoxid/Propylenoxid-Co- oder Blockcopolymere, Polyether, Poly(meth)acrylsäureester, Polyolefine wie z.B. Poly- ethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, Polybutadien, Polyisopren, 5 Polystyrol und Styrolcopolymere, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylformale, Polyvinylacetale, Polyvinylchlorid oder andere halogenierte Polyvinylverbindungen wie z.B. Polyvinylidenchlorid, Polychloropren, Polytrifluorchlorethylen, Polytetrafluorethylen, Polyacrylnitril, Polyamid, Polyurethane, Silicone, Polycarbonat, 10 Polyterephthalat, Cellulose oder Celluloseester oder Polyoxy- methylen oder Copolymere davon.

Bestimmte Polymere können je nach Zusammensetzung sowohl hydro- philen als auch hydrophoben Charakter haben. Es ist dem Fachmann 15 geläufig, wie er die Zusammensetzung wählen muß, um dies jeweils zu erreichen.

Als aufpfropfbare Einheiten kommen Monomere in Frage, die an sich entweder wasserlöslich oder wasserunlöslich sind. Bevorzugt als 20 Monomere sind N-Vinyllactame, N-Vinylamide, insbesondere N-Vinyl- N-methylacetamid, Acrylester, Acrylamide und/oder Vinylester, wobei N-Vinyllactame, insbesondere N-Vinylcaprolactam, besonders bevorzugt sind.

25 Die aufgefropften Einheiten machen in der Regel 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% des Pfropfcopolymeren aus.

Besonders vorteilhaft lassen sich Pfropfpolymerisate einsetzen, 30 die ein hydrophiles Polymergrundgerüst und N-Vinyllactame als aufgefropfte Einheit aufweisen.

Die Erfindung betrifft daher auch Pfropfpolymerisate mit hydro- philen Polymeren mit mindestens einem Heteroatom in der Haupt- 35 kette als Grundgerüst und als aufgefropfte Einheit N-Vinylcapro- lactam sowie gegebenenfalls ein weiteres oben genanntes Monomer.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Pfropfpolymerisate mit einem Poly- alkylenglykol, einem Polyalkylenimin, einem Polyether oder einem 40 Polyurethan als Grundgerüst. Besonders bevorzugt ist Polyethylen-

Die erfindungsgemäße Anwendung der Pfropfpolymerisate lassen sich in

5

Gemäß diesen Druckschriften wird zunächst (in der Regel) eine Mischung aus Monomer (Vinylacetat)/Polyalkylenglykol/Initiator) hergestellt, was jedoch prinzipielle Sicherheitsfragen aufwirft. Dann wird ein Teil der Mischung anpolymerisiert, der Rest wird
5 über einen Zulauf zugegeben und - gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsmittel - fertigpolymerisiert.

Auch das in der EP 0 219 048 beschriebene Verfahren (Seite 2, Zeilen 49 ff.) kann eingesetzt werden, wobei z.B. Polyalkylenoxid
10 vorgelegt wird und Monomer (Vinylacetat) und Starter auf einmal, absatzweise oder kontinuierlich zugefügt werden. Auch das zur Herstellung der Pfropfpolymerisaten in der EP 0 285 038 (Polyalkylenoxid, Vinylpyrrolidon, Vinylester) beschriebene Verfahren ist zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate
15 geeignet.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate so hergestellt, daß die Gesamtmenge oder die überwiegende Menge an Grundpolymer, z.B. Polyethylenglykol mit
20 einem Molekulargewicht von typisch 200 bis 40000, bevorzugt 600 bis 10000, besonders bevorzugt 1500 bis 6000 g/mol, in einen gerührten Reaktor vorgelegt und, gegebenenfalls bis zur Verflüssigung, aufgeheizt wird.

Dann wird das Monomer, z.B. Vinylcaprolactam - gegebenenfalls
25 in einer Abmischung mit einem Lösungsmittel, z.B. Ethylenglykol, - und ein peroxidischer Starter (z.B. tertiär-Butylperoxi-2-ethylhexanoat) - gegebenenfalls in einer Abmischung mit einem Lösungsmittel, z.B. Methanol - in getrennten Zuläufen bei einer Temperatur der Vorlage von z.B. 80°C über mehrere Stunden zu-

30 dosiert. Sollte die Viskosität im Verlauf der Reaktion zu hoch werden, kann eine entsprechende Menge eines Lösungsmittels, bevorzugt Wasser oder Ethylenglykol, zugegeben werden. Die Zugabe kann entweder bereits vor oder zu Beginn der Pfropfreaktion erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem möglichst späten Zeitpunkt

35 während der Pfropfreaktion, am besten erst nach Abschluß der Pfropfreaktion. Die zudosierte Menge an Lösungsmittel sollte möglichst gering gehalten werden.

Nach Abschluß der Reaktion kann nachpolymerisiert werden, z.B.
40 durch Zugabe eines weiteren Initiators, gegebenenfalls auch unter Druck bei erhöhter Temperatur.

Das fertige Polymerisat kann mit jedem beliebigen Lösungsmittel verdünnt werden; vorzugsweise empfiehlt sich eine Verdünnung mit Wasser oder Ethylenglykol oder einer Mischung aus beiden.

6

Der Umsatz der Pfropfreaktion läßt sich in vielen Fällen am besten indirekt dadurch bestimmen, daß die Trübungstemperatur des Pfropfpolymerisats im Vergleich zu einem nicht nichtgepfropften Polymerisat bestimmt wird. Üblicherweise wird hierzu das Polymerisat getrocknet und aus dem trockenen Polymerisat z.B. eine wäßrige Lösung hergestellt, deren Eintrübung bzw. Ausfallen des Polymerisats als Funktion der Temperatur in einfacher Weise bestimmt werden kann.

10 Der Trübungspunkt kann gemäß der DIN 53 917 bestimmt werden.

Die Pfropfpolymerisate können zur Verwendung als Gashydratinhibitoren auch mit anderen geeigneten Mitteln in Kombination eingesetzt werden.

15

Diese anderen Mittel können andere Polymere wie Hydroxyalkylcellulosen, Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylcaprolactam, aber auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Ethylenglykol oder wasserlösliche Salze, bevorzugt in einer Menge von 1 bis

20 3,5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des gesamten flüssigen Systems, sein.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Verhinderung oder Verminderung der Bildung von Gashydraten in flüssigen oder

25 gasförmigen Systemen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß den flüssigen Systemen ein Pfropfpolymer zugegeben wird.

Die K-Werte der erfindungsgemäß eingesetzten Pfropfpolymeren (bestimmt nach Fikentscher, Cellulose Chemie, 13, 58-64, 71-74,

30 1932; 1%ige wässrige Lösung, 20°C, $K = k \cdot 10^3$) betragen 10 bis 120, bevorzugt 15 bis 90, insbesondere 20 bis 60. Die Molekulargewichte der Pfropfpolymeren (M_w) betragen 2000 bis zu 1 000 000, bevorzugt 5000 bis 300 000, besonders bevorzugt 10 000 bis 100 000.

35

Die erfindungsgemäß als Gashydratinhibitoren verwendbaren Pfropfpolymerisate sind sowohl in rein wäßriger Lösung als auch in Lösungsmittelgemischen, z.B. Wasser/Alkohol, insbesondere Ethylenglykol, einsetzbar. Nach Abtrennung des Lösungsmittels und

40 gegebenenfalls Trocknung sind die Polymeren auch in Pulverform

Die Erfindung ist an einem Beispiel, das in der folgenden Tabelle dargestellt ist, näher erläutert. Die Tabelle zeigt die Ergebnisse der Versuche, die in der Tabelle dargestellt sind.

Die Polymere werden den flüssigen Systemen, d.h. den Erdöl- oder Erdgasgemischen in den üblichen Mengen zugesetzt, die der Fachmann den jeweiligen Gegebenheiten anpaßt.

5 Beispiele

Beispiel 1

		g	Gew.-%	
10	Vorlage	Pluriol E 6000	300	50
	Zulauf 1	Vinylcaprolactam	150	25
		Vinylacetat	150	25
	Zulauf 2	tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat (98 %ig)	4	=1,3 %
		Methanol	30	bezogen auf Monomere
15	Zulauf 3	VE-Wasser	900	

Pluriol E 6000: Polyethylenglykol mit MG 6000

- 20 Die Vorlage wurde in einer 2-l-HWS-Rührapparatur unter leichtem Stickstoffstrom bei 150 upm gerührt und auf 100°C Außentemperatur aufgeheizt.

Nachdem das Polyethylenglykol mit Molekulargewicht 6000

- 25 (Pluriol E 6000, BASF AG) in der Vorlage vollständig geschmolzen ist, wurde 10 % vom Zulauf 2 zur Vorlage zugegeben und 5 min gerührt. Danach wurden die Zuläufe 1 und 2 in jeweils 5 h zugetropft. Nach dem Ende der Zuläufe wurde 3 h nachpolymerisiert. Danach wurde der Zulauf 3 in 30 min. zugegeben und
- 30 dann abgekühlt.

Feststoffgehalt Gew.-%: 38,1

K-Wert: 21,6 (gemessen 1 %ig in Ethanol)

35 Beispiel 2

Herstellung analog Beispiel 1, Versuch bei 100°C Außentemperatur. Vgl. Tabelle 1.

Beispiel 3

		g	Gew.-%	
5	Vorlage	PTHF 1000 *	180	30
		Teilmenge Zulauf 2	7	
	Zulauf 1	Vinylacetat	60	10
		Vinylpyrrolidon	315	52,5
	Zulauf 2	tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat (98 %ig)	4,5	=1,1 %
		Methanol	45	bezogen auf Monomere
10	Zulauf 3	Vinylpyrrolidon	45	7,5
	Zulauf 4	tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat (98 %ig)	1,3	=0,3 %
		Methanol	13	bezogen auf Monomere
	Zulauf 5	VE-Wasser	880	

15 * Polytetrahydrofuran mit MG 1000 (hydrophob)

Der Versuch wurde in einem gerührten 6-l-Juvo-Kessel durchgeführt. Der Kessel wurde 3 mal mit 10 bar Stickstoff abgedrückt. Die Vorlage wird mit der Teilmenge Zulauf 2 auf ca. 95°C Innen-
 20 temperatur aufgeheizt. Bei 95°C wurden die Zuläufe 1 und 2 gestartet. Der Zulauf 1 wurde in 6 h, der Zulauf 2 in 8 h zudosiert. Nach Ende des Zulaufs 1 wurde der Zulauf 3 in 1,5 h zudosiert. Nach Ende des Zulaufs 2 wurde 1 h nachpolymerisiert. Der Zulauf 4 wurde in 2 h bei (weiterhin) 95°C zudosiert. Nach
 25 Ende des Zulauf 4 wurde noch 3 h bei 95°C nachpolymerisiert. Danach wurde der Zulauf 5 in 30 min. zugeben und dann abgekühlt.

Beispiel 4

30 Herstellung analog Beispiel 1, Versuch bei 90°C Außentemperatur. Vgl. Tabelle 1.

Beispiel 5

35 Herstellung analog Beispiel 1 (im Gegensatz zu Beispiel 1 braucht PTHF 250 (Polytetrahydrofuran mit MG 250, hydrophil) - eine klare Lösung - nicht mehr aufgeschmolzen werden). Versuch bei 100°C Außentemperatur. Vgl. Tabelle 1.

Beispiel 6

Herstellung analog Beispiel 1, Versuch bei 80°C Außentemperatur.
Vgl. Tabelle 1.

5

Da der Versuch nach Ende der Zulaufe 1 und 2 sehr viskos wurde, wurde eine Teilmenge des Zulaufs 3 (300 g Wasser) bereits während der Nachpolymerisation zugegeben. Die Restmenge Wasser wurde vor dem Abkühlen zugegeben.

10

Tabelle 1

Zusammensetzung der Beispielversuche

15

Bsp.	Initiator		PG**		VCap	VAc	VP	K- Wert ***	FG
	Typ	G.-%*		G.-%	G.-%	G.-%	G.-%		G.-%
1	tBPEHA	1,3	Pluriol E 6000	50	25	25		21,6	38,1
2	tBPEHA	1,6	Pluriol E 6000	60	40			22,8	40,1
3	tBPEHA	1,4	PTHF 1000	30		10	60	22,9	38,5
4	tBPPIv	1,3	Pluriol E 6000	50	40	10		23,9	39,3
5	tBPEHA	1,2	PTHF 250	35	30		35	22,5	40,1
6	tBPPIv	1,4	Pluriol E 6000	50	30		20	26,4	40,4

* bezogen auf Monomer
** PG = Pfropfgrundlage
*** 1%ig in Ethanol

35 G.-% Gewichts-%

tBPEHA tertiär-Butylperoxi-2-ethylhexanoat

tBPPIV tertiär-Butylperoxipivalat

PTHF (250) Polytetrahydrofuran (Molgewicht)

40 VCap Vinylcaprolactam

VAc Vinylacetat

VP Vinylpyrrolidon

FG Feststoffgehalt

Tabelle 2

Einfriertemperatur-Ergebnisse (Ballstop-Methode) und Trübungspunkte (0,5 Gew.-% Polymer in Wasser)

5	Beispiel	Ball-stop °C	Trübungspunkt °C	Bemerkungen
	Vergleich 1	4,0	---	Nullwert Ballstop (ohne Polymer)
	Vergleich 2	0,5	32	Vinylcaprolactam-Homopolymer (K-Wert 20)
10	Vergleich 3	3,0	> 100	Vinylpyrrolidon-Homopolymer (K-Wert 20)
	1	2,0	80	
	2	1,5	90	Bei 50°C minimale Trübung (verschwindet wieder)
15	3	2,5	90	Geringfügig getrübt
	4	1,5	90	Bei 40°C minimale Trübung (verschwindet wieder)
	5	1,0	75	
20	6	1,5	65	

Die "Einfrier-Temperatur" wurde nach der "Ball-Stop-Methode" analog der in Beispiel 1 der W095/32356 beschriebenen Testmethode gemessen.

25

Diese Methode bezieht sich auf zu prüfende Einfrierpunkte von Wasser/THF-Gemischen durch Zusatz verschiedener Polymere (Nachweis der Hydratbildung), die 0,5%ig in einem Wasser/THF (81/19 Gew.-%)-Gemisch eingefroren werden.

30

Zur Ermittlung des Einfrierpunktes verschiedener Polymere/ (Wasser/THF)-Gemische sind folgende Gerätschaften, sowie Reagenzien nötig:

- 35 - Wasser/THF-Gemisch (81/19 Gew.-%)
 - Julabo F 18 Temperierbad mit Kältemischung Wasser/Ethylen-glykol (5/1)
 - Multifix-Constant-Rührer
 - Halterung für Reagenzgläser (5 ml)
 40 - Edelstahlkügelchen zur besseren Durchmischung im Reagenzglas

Wasser/THF 81/19 Gew.-%-Gemisch: Das Gemisch wird durch Zugabe von 0,5% Polymer in einem 5 ml Reagenzglas hergestellt. Es wird dann in das Temperierbad gegeben und auf den Einfrierpunkt untersucht.

11

Probe eingefroren ist bzw. sich die Stahlkugel im Reagenzglas nicht mehr bewegt oder die Temperatur von 0°C erreicht ist. Parallel zu jeder Messung läuft eine Blindprobe.

5

10

15

20

25

30

35

40